

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-097675

(43)Date of publication of application : 07.05.1987

(51)Int.Cl.

B05D 7/14

B05D 1/36

B05D 7/24

(21)Application number : 60-238311

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1985

(72)Inventor : MASUHARA KENICHI

YAMABE HIDETOSHI

TOMOSUE TAKAO

MORI KOJI

MAEKITA AKIHIKO

(54) METHOD FOR PREPARING RADIATION CURED THREE-COAT PAINTED METAL PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive to enhance top coat capacity, by applying a radiation curable paint compounded with a monomer excellent in the compatibility with an intermediate coat film and swelling said film onto a two-coat two-bake painted steel plate due to conventional thermosetting paint.

CONSTITUTION: A top coat film by radiation curable paint is formed to a painted steel plate to which two-coat two-bake painting was applied in a conventional precoat steel plate painting line. Herein, if paint which is based on a radiation curable resin wherein the parameter difference of solubility of the resin thereof to an intermediate coat film resin is 1 or less and a monomer swelling said intermediate coat film resin is applied as top coat, the close adhesiveness with the intermediate coat film is excellent and the hardness, antistaining property, gloss and sharpness of the film are also enhanced. Further, top coat prepared by adding 3pts.wt. or less pigment to 100pts.wt. of the main components of the top coat can be applied in a dry film thickness of 5W15 $\mu$ m.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-97675

⑬ Int. Cl. 4

B 05 D 7/14  
1/36  
7/24

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

J-7258-4F  
Z-7180-4F  
R-7258-4F

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月7日

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 放射線硬化3コート塗装金属板の製造方法

⑯ 特 願 昭60-238311

⑰ 出 願 昭60(1985)10月24日

⑱ 発 明 者 増 原 憲 一 市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内

⑲ 発 明 者 山 辺 秀 敏 市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内

⑳ 発 明 者 友 末 多 賀 夫 市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内

㉑ 発 明 者 森 浩 治 市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内

㉒ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 進 藤 満

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

放射線硬化3コート塗装金属板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属板に塗装前処理を施した後、まず熱硬化性下塗り塗料の塗装を、次に熱硬化性中塗り塗料の塗装を施して、順次塗装の都度熱硬化させ、しかる後に中塗り塗膜樹脂との溶解度のパラノータ-差が1以下である放射線硬化型樹脂と熱硬化性中塗り塗膜の表層を膨潤させ得る放射線重合性単量体とを主成分とする放射線硬化型クリヤー上塗り塗料またはこのクリヤー上塗り塗料に放射線硬化型樹脂と放射線重合性単量体との合計量100重量部当り顔料を3重量部以下添加した着色クリヤー上塗り塗料を乾燥塗膜厚で5-15μとなるように塗装して、放射線照射により硬化させることを特徴とする放射線硬化3コート塗装金属板の製造方法。

(2) 放射線硬化型クリヤー上塗り塗料として、放射線硬化型樹脂100重量部に対して放射線重合

性単量体を5-20重量部配合したものを塗装することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の放射線硬化3コート塗装金属板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は3コート塗装金属板を製造する際、中塗りまでは従来の2コート2ベーク塗装金属板のように熱硬化性塗料の塗装で行うが、3コートには放射線硬化型塗料の塗装を施して、塗膜の硬度、耐汚染性、光沢および鮮映性などを向上させる3コート塗装金属板の製造方法に関する。

(従来技術)

近年例えば家電業界などでは熱硬化性塗料を塗装したプレコート鋼板を用いて機器部材を製造することが盛んに行なわれているが、家電機器は衝撃を与えたり、食品を付着したりしやすいため、プレコート鋼板としては、加工性や耐食性などの一般的な性能のほかに塗膜の硬度、耐汚染性などの性能が要求される。とくに最近の傾向としては、家電機器の外観を向上させるために光沢および鮮

## 特開昭62-97675 (2)

映性の要求も高まっている。

従来家電ノーカーよりプレコート鋼板に新たな性能の要求や従来性能の向上要求があった場合、他の性能を加味して、要求を満たすように塗料設計していたが、従来の2コート2ベーク塗装のプレコート鋼板では次々と要求される性能を塗料設計により満たすのは限界に達していた。

そこでこの解決策として、熱硬化性塗料の塗装をもう一層増加させて3コート3ベークにして、要求性能を各塗膜層に分担させ、要求性能をすべて満たすようにすることが行なわれている。しかし熱硬化性塗料を塗装して3コート3ベークにしても、熱硬化性塗料の塗装では塗膜の硬度、耐汚染性、光沢および鮮映性などを向上させるには限界があった。また従来のプレコート鋼板塗装ラインは2コート2ベーク塗装ラインであるため、3コート3ベーク塗装するにはラインを2回通板するか、1回通板で塗装するようにするにはコーダーとオープンとを増設しなければならないため、製造コストが高くなることが避けられないもので

装鋼板の上に放射線硬化型塗料による塗装を試みたのであるが、放射線硬化型塗料の上塗り塗膜は中塗り塗膜のところから層間剥離してしまうものであった。これは従来の2コート2ベーク塗装の上塗り塗膜である中塗り塗膜には耐汚染性などがある程度よくしてあり、しかも放射線硬化型塗料の硬化は常温で、中塗り塗膜は膨潤しないため、その上に放射線硬化型塗料を塗装しても十分密着しないためと推定される。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはこの上塗り塗膜の層間密着性の問題を解決すべく種々研究した結果、放射線硬化型塗料の樹脂を中塗り塗膜との相溶性のよいものにするとともに、中塗り塗膜を膨潤させる単量体(モノマー)を配合して、硬化前に中塗り塗膜を膨潤させておけば、常温でも中塗り塗膜が膨潤し、中塗り塗膜との層間密着性が向上することを見出した。すなわち本発明は中塗り塗料樹脂との溶解度のパラノーター差が1以下である放射線硬化型樹脂と熱硬化性中塗り塗膜の表層を膨潤させ得

あった。

このようなことから近年熱硬化性塗料では満たすことができない性能を満足させる塗料として、放射線硬化型塗料が使用されてきている。放射線硬化型塗料は予め重合させておいたオリゴマーやポリマーを放射線により架橋反応させるものであるため、熱硬化性塗料の塗膜より硬度、耐汚染性、耐溶剤性などが著しく優れている。

しかし放射線硬化型塗料は、例えば電子線硬化型の場合、硬化反応が常温で急速に進行するため、硬化時に塗膜が著しく収縮し、塗膜に歪みが生じるため、塗膜の残留応力が大きい。このため金属板に直接塗装しても、加工を施すと容易に塗膜は剥離し、塗膜密着性は劣るので、塗装する場合はプライマーを塗装している。しかしプライマーを塗装しても加工性は熱硬化性塗料を塗装した従来の2コート2ベークプレコート鋼板に比べると劣り、熱硬化性塗料のようにできないものであった。

(発明が解決しようとする問題点)

そこで本発明者らは従来の2コート2ベーク塗

る放射線重合性単量体とを主成分とする放射線硬化型クリヤー上塗り塗料またはこのクリヤー上塗り塗料に放射線硬化型樹脂と放射線重合性単量体との合計量100重量部当り顔料を3重量部以下添加した着色クリヤー上塗り塗料を乾燥塗膜厚で5~15μとなるように塗装することにより塗膜密着性を高めて、塗膜の硬度、耐汚染性、光沢および鮮映性に優れた3コート塗装鋼板を得ることができるようにしたものである。

本発明において、上塗り塗料の樹脂を中塗り塗料樹脂との溶解度のパラノーター差が1以下のものにしたのは、1より大きいと、中塗り塗膜と上塗り塗膜との相溶性が劣り、層間密着性が改善されず、また塗装ムラが発生するためである。ここで溶解度のパラノーターとはHildebrandの定義した下記式により算出されるAで、パラノーター差はこの式より個々に中塗り塗料樹脂のAと上塗り塗料樹脂のAとを算出して、その差を求めることにより行う。

$$A = (\sqrt{E_1/V_1} - \sqrt{E_2/V_2})^2$$

## 特開昭62-97675 (3)

但しE、およびV、はそれぞれ特定の溶媒の分子凝集エネルギーおよび分子容であり、E、およびV、はそれぞれ中塗り塗料樹脂または上塗り塗料樹脂の分子凝集エネルギーおよび分子容である。

例えば従来2コート2ベーク塗装の上塗り塗料の樹脂として使用されているポリエステル樹脂系やアクリル樹脂系の樹脂(樹脂溶解度のパラメーターは約9である)の上に放射線硬化型上塗り塗料として、樹脂が不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル(ノタ)アクリレート、エポキシ(ノタ)アクリレート、ポリウレタン(ノタ)アクリレート、ポリアミド(ノタ)アクリレート、ポリオール(ノタ)アクリレート等のオリゴマー(溶解度のパラメーターは8~11である)ものを塗装すると、放射線硬化型塗料の塗膜が層間剥離してしまう場合があったが、剥離したものの塗料樹脂の溶解度のパラメーター差を調べてみると、パラメーター差は1より大きくなっている。

また上塗り塗料に中塗り塗膜の表層を膨潤させる放射線重合性単量体を配合したのは、中塗り塗

キシプロピルアクリレート、カルビトールアクリレート、リン酸エステル類等の単官能モノマー、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の2官能モノマーあるいはスチレン、(ノタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル等のビニル系モノマーが適し、必要に応じて3官能以上のモノマー(例えばトリノチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトリアクリレートなど)を使用することも可能である。

これらのモノマー類は単体で使用してもよく、また適宜併用してもよい。しかしその配合は放射線硬化型樹脂100重量部に対して5~20重量部の範囲にするのが好ましい。これは20重量部を超えると、塗膜の凝集力が低下して、脆弱なものになり、5重量部より少ないと、中塗り塗膜表層を膨潤させる作用が不足するからである。

硬化を紫外線により短時間に硬化させるには、

料の硬化反応は縮重合であるのに対して、放射線硬化型塗料の硬化反応は縮重合より著しく反応速度の速いラジカル重合であるため、樹脂を単に中塗り塗料樹脂との相溶性のよいものにしただけでは、塗膜同志が単に相溶するだけで反応形式の異なる2層間に何らつながりを有しない。しかし硬化前に前記単量体で予め中塗り塗膜の表層を膨潤させると、硬化の時直ちに両塗膜界面が相溶し、両層間放射線硬化モノマーがラジカル重合する。その時起こる塗膜収縮が中塗り層である程度応力緩和されるとともに、中塗り塗膜と上塗り塗膜との界面で放射線を照射したとき単量体の一部が中塗り塗膜と重合したり、または重合後の一部が中塗り塗膜とグラフト重合して、中塗り塗膜との密着性を高めるからである。

このような単量体としてはエチレン性不飽和二重結合を有する比較的分子量の小さいモノマー、例えばノチル(ノタ)アクリレート、エチル(ノタ)アクリレート、ヒドロキシ(ノタ)アクリレート、エチレングリコール(ノタ)アクリレート、ヒドロ

上配放射線硬化型樹脂および単量体に光重合開始剤を添加するのが好ましい。このような光重合開始剤としては、ベンゾインノチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノン/第3級アミン、ベンジルノチルケタール、2,2-ジエトキシアセトフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシイソプロパチロフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-クロロチオキサントンなどがあり、これらを0.1~5重量%添加すれば、波長200~300 $\mu$ mの紫外線で短時間に硬化させることができる。

さらに上塗り塗料をクリアーまたはクリアーに放射線硬化型樹脂と放射線重合性単量体との合計量100重量部当り顔料を3重量部以下添加した着色クリアーにするのは、中塗り塗膜の外観を生かし、その光沢や鮮映性を向上させるためである。

上塗り塗膜の塗膜厚は塗膜の加工性、硬度、耐汚染性、光沢および鮮映性などの要求により決定するが、通常5~15 $\mu$ にするのが好ましい。これは5 $\mu$ 未満であると、塗装ムラによる外観不良

## 特開昭62-97675 (4)

が発生しやすくなり、15 $\mu$ を越えると、塗膜硬化による内部応力が大きくなり、しかも上塗り塗料の塗膜は硬度が高いので、塗膜密着性や加工性が低下するからである。

本発明により3コート塗装鋼板を製造する場合、上塗り塗料として、以上のような放射線硬化型塗料を使用すれば、中塗り塗装までの塗装は従来の2コート2ベーク塗装の塗装鋼板製造の場合と同様でよい。すなわち鋼板に前処理を施した後、熱硬化性塗料の下塗り塗装を施して、まず一旦硬化させ、しかる後に熱硬化性塗料の中塗り塗装を施して、硬化させればよい。この場合前処理の種類、下塗り塗装や中塗り塗装の塗料種類は公知のものでよい。

例えば前処理として、従来一般に行われている機械的研磨、リン酸塩処理、クロノート処理、酸洗などを鋼板の状態に応じて施し、下塗り塗装としては、エポキシ樹脂系またはポリエステル樹脂系の樹脂を主体とする熱硬化性塗料またはこの塗料に硬化剤(ノラミン、尿素、イソシアネートな

板は冷延鋼板、めっき鋼板、ステンレス鋼板など種類に関係なく適用できるものである。また鋼板以外の金属板(アルミニウム板、銅板など)の製造にも本発明は適用できるものである。

次に実施例により本発明を説明する。

## (実施例)

亜鉛付着量60g/m<sup>2</sup>の溶融亜鉛めっき鋼板にリン酸亜鉛処理を施した後、熱硬化性ポリエステル下塗り塗料を乾燥塗膜厚で5 $\mu$ になるように塗装して焼付け、その上に表1に示す熱硬化性中塗り塗料(赤色)を乾燥塗膜厚で10 $\mu$ になるように塗装して焼付けた。次にこの中塗り塗膜の上に表1に示すように配合した電子線硬化型クリヤー上塗り塗料を乾燥塗膜厚で10 $\mu$ になるように塗装して、希釈剤であるキシレンを蒸発させ、加速電圧160KeV、電子流15mAなる条件で電子線を10Mrad照射し、硬化させた。

ここで得られた3コート塗装鋼板より試料を採取して、次のような試験を行った。

## (1)塗膜密着性

ど)、硬化触媒、防錆顔料(クロム酸亜鉛、クロム酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化鉄、亜鉛粉末など)の1種または2種以上を添加した塗料を乾燥塗膜厚で4~8 $\mu$ になるように塗装して焼付け中塗り塗装としては、ポリエステル樹脂系またはアクリル樹脂系あるいはこれらの変性塗料を乾燥塗膜厚で10~25 $\mu$ になるように塗装して焼付ければよい。なお中塗り塗装の塗料としては、シリコン樹脂系や弗素樹脂系塗料などのように表面自由エネルギーの小さい樹脂を主体とする塗料、またはこれらで変性した塗料は濡れ性が悪いので、上塗り塗料を塗装した場合、はじきが発生するので、好ましくない。

上塗り塗装は前記のごとく乾燥塗膜厚で通常5~15 $\mu$ 施すが、光重合開始剤を添加して紫外線により硬化させる場合は前記のように波長200~300nmのものを照射すればよいが、電子線で硬化させる場合は5~15Mradの線量を照射すればよい。

以上塗装鋼板の製造について述べてきたが、鋼

鋼素地に塗する1mm角のゴバン目を入れた後、ゴバン目部をエリクセン試験機で8mm押し出し、その押し出し部分にセロテープを貼り付けて塗膜を剝離した。塗膜剝離は剝離しないものを○、50%以上剝離したものを×にした。

## (2)鉛筆硬度

JIS K 5400に基づいて、三菱鉛筆ユニを用いて傷付き硬度を判定した。

## (3)耐汚染性

赤マジックを塗膜表面に塗り、24時間放置後ノクノールで拭いて、色の残っていないものを○、残っているものを×とした。

## (4)鮮映性

ASTM E 430に準拠した村上色彩研究所製の鮮映度測定装置で判定した。この鮮映度は50以上であると優れている。

試験結果を表1に示す。

特開昭62-97675 (5)

表 1

区 分	中塗り塗膜	上塗り塗料の組成(重量部) (希釈剤キシレン10重量部添加)		溶解度の パラメー ター差	上塗り塗料 の塗膜厚 ( $\mu$ )	塗 膜 特 性					
		オリゴマー	モノマー			外観	塗 膜 密着性	鉛筆硬度	耐汚染性	光沢	鮮映性
比較例1	ポリエステル 系塗膜	多官能ポリエステル	ヒドロキシプロピ	0.6	3	$\Delta$	$\bigcirc$	2H	$\bigcirc$	91	20
実施例1		アクリレート、55	ルアクリレート、	0.6	10	$\bigcirc$	$\bigcirc$	3H	$\bigcirc$	93	50
比較例2		単官能オリゴエステ	7	0.6	20	$\bigcirc$	$\Delta \sim X$	5H	$\bigcirc$	94	56
比較例3		ルアクリレート、28	なし	0.6	10	$\Delta$	X	3H	$\bigcirc$	92	50
比較例4	高分子ポリエ ステル系塗膜	多官能ポリエステル	トリノチロールブ	0.5	3	$\Delta$	$\bigcirc$	H	$\bigcirc$	90	18
実施例2		アクリレート、55	ロバントリアクリ	0.5	10	$\bigcirc$	$\bigcirc$	3H	$\bigcirc$	92	51
比較例5		単官能オリゴエステ	レート、15	0.5	20	$\bigcirc$	$\Delta \sim X$	4H	$\bigcirc$	93	55
比較例6		ルアクリレート、	なし	0.5	10	$\Delta$	X	3H	$\bigcirc$	92	50
		20									
比較例7	アクリル系 塗膜	多官能ポリエステル	1,3-ブタンジオー	0.4	3	$\Delta$	$\bigcirc$	2~3H	$\bigcirc$	92	25
実施例3		アクリレート、60	ルジアクリレート、	0.4	10	$\bigcirc$	$\bigcirc$	4H	$\bigcirc$	94	53
比較例8		芳香族フレッタニク	10	0.4	20	$\bigcirc$	X	5H	$\bigcirc$	95	59
比較例9		リレート、20	なし	0.4	10	$\Delta$	X	4H	$\bigcirc$	93	52
比較例10	シリコン系塗 膜	多官能ポリエステル	ヒドロキシプロピ	1.3	10	X	X	-	-	-	-
		アクリレート、55	ルアクリレート、								
		単官能オリゴエステ	7								
		ルアクリレート、28									
比較例11	熱硬化3コート 3ベーク塗膜	-	-	-	-	$\Delta$	-	H	X	90	15

外観の判定は次の基準によった。

- $\bigcirc$  ハジキおよびムラが全くないもの  
 $\Delta$  ハジキおよびムラが少し有るもの  
 $X$  ハジキおよびムラが多いもの

表1に示すごとく、上塗り塗料として、樹脂の中塗り塗膜樹脂に対する溶解度のパラメーター差が1以下の放射線硬化型樹脂と中塗り塗膜樹脂を膨潤させる単量体とを主成分とする塗料を塗装すれば、中塗り塗膜との密着性が優れている。また塗膜の硬度、耐汚染性、光沢および鮮映性も熱硬化性塗料の3コート塗装鋼板より向上する。

(効果)

以上のごとく、本発明によれば近年家電業界からの要求の多い塗膜の硬度、耐汚染性、光沢および鮮映性などの優れた塗装鋼板を製造することができ、また上塗り塗料を硬化させる放射線照射装置はオープンのように広い設置場所を必要としないので、従来の2コート2ベーク塗装ラインに簡単に設置することができ、ラインを1回通板するだけで製造することができる。

特許出願人

日新製鋼株式会社

代 理 人

進 藤 満



特開昭62-97675(6)

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

B 05 D 7/24

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

T-7258-4F

⑥発 明 者 前 北 杲 彦 市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所  
内

BEST AVAILABLE COPY